



(19)

(11) Publication number: **06196178 A**

Generated Document

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **04342367**

(51) Intl. Cl.: **H01M 8/02 C23C 4/00 C23C 14/22 C23C 14/48 C23C 16/50 C23C 28/00 H01M 8/12**

(22) Application date: **22.12.92**

(30) Priority:	(71) Applicant: <b>mitsubishi heavy ind ltd</b>
(43) Date of application publication: <b>15.07.94</b>	(72) Inventor: <b>KAKIGI MUTSUO KOBAYASHI HITOSHI DEWA AKIO NOTOMI HIROSHI</b>
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

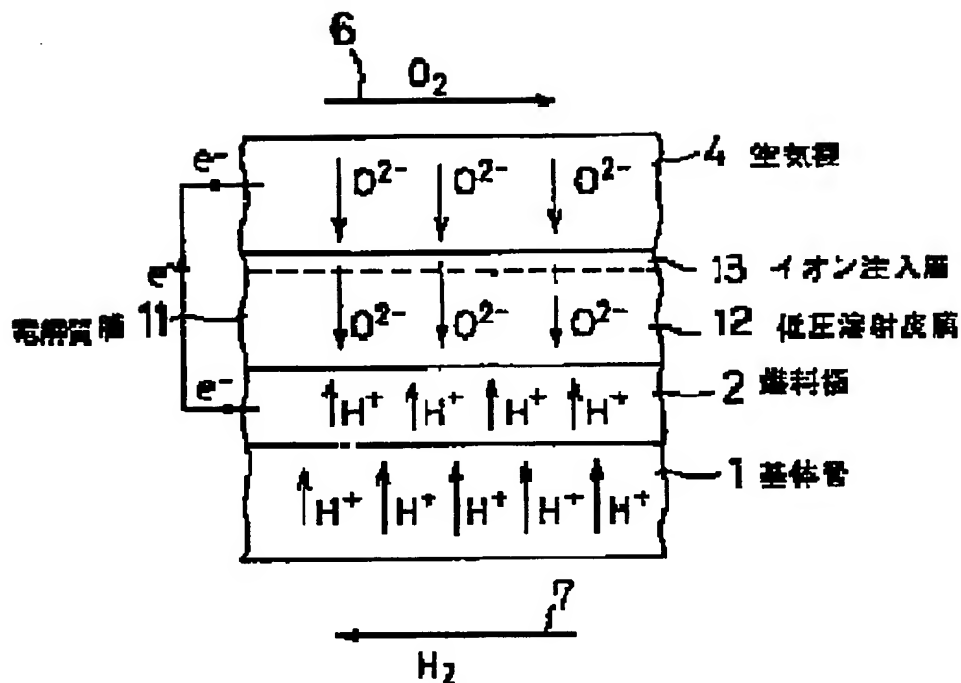
BEST AVAILABLE COPY

(54)  
**MANUFACTURE  
 OF SOLID  
 ELECTROLYTE  
 TYPE FUEL  
 CELL**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To reduce gas permeation in an electrolyte film, and improve power generating efficiency and a fuel utilization factor by sealing a surface layer of the electrolyte film while using ion implantation or using the ion implantation and sputtering film formation at the same time.

**CONSTITUTION:**  
 This fuel cell is constituted by laminating a base body tube 1, a fuel electrode 2, an electrolyte film 11 and an air electrode 4 in order upon each other, and the electrolyte film 11 is constituted of a low pressure plasma thermal spraying coating film 12 and an ion implantation film 13 whose surface is sealed by an ion implantation method.



This electrolyte film 11 is constituted of this coating film 12 and the ion implantation film 13 whose surface layer is sealed by using ion implantation or using the ion implantation and sputtering film formation at the same time after the low pressure plasma thermal spraying coating film 12 is formed. Thereby, since the thin film type solid electrolyte film 11 which cannot be obtained by conventional mere low pressure plasma thermal spraying can be obtained, high power generating efficiency and a high fuel utilization factor can be obtained, so that fossil fuel consumption can be reduced and CO<sub>2</sub> discharge can be reduced by improving the power generating efficiency.

COPYRIGHT:  
(C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-196178

(43) 公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
C 2 3 C 4/00				
14/22		9271-4K		
14/48		9046-4K		
16/50		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-342367

(22) 出願日 平成4年(1992)12月22日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 柿木 睦朗

広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社三原製作所内

(72) 発明者 小林 均

広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社三原製作所内

(72) 発明者 出羽 昭夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、高い発電効率、高い燃料利用率を有することを主要な目的とする。

【構成】 燃料極、電解質膜、空気極が順に積層されてなる固体電解質型燃料電池の製造方法において、上記電解質膜を低圧プラズマ溶射法で成膜した後、その表面にイオン注入あるいはイオン注入とスパッタリング成膜を併用することにより、表面層を封孔することを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、電解質膜、空気極が順に積層されてなる固体電解質型燃料電池の製造方法において、上記電解質膜を低圧プラズマ溶射法で成膜した後、その表面にイオン注入あるいはイオン注入とスパッタリング成膜を併用することにより、表面層を封孔することを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解質燃料電池（S OFC: Solid Oxide Fuel Cell）の製造方法に関し、特にS OFCの一構成である固体電解質膜の製造に改良を施したものである。

## \* 【0002】

【従来の技術】図3は、従来の溶射法を用いた固体電解質燃料電池（以下、S OFCと呼ぶ）の概略図を示す。

【0003】図3に示すように、S OFCは基体管1、燃料極2、電解質膜3および空気極4を順次積層したものからなり、作動温度約1000℃で酸素6と水素7を反応させて発電する装置である。前記基体管1に使用されるセラミックス及び燃料極2、電解質膜3、空気極4の皮膜に使用される代表的な材料と膜厚の公称値を下記

「表1」に示す。

## 【0004】

「表1」

	材料	膜厚
基体管	$ZrO_2 \cdot CaO$	3mm
燃料極	$NiO$	80~100 $\mu m$
電解質膜	$ZrO_2 \cdot Y_2O_3$	110~150 $\mu m$
空気極	$LaCoO_3$	150~200 $\mu m$

【0005】ところで、燃料電池に固体電解質膜を使用するためにはできるだけ薄く且つガス透過の少ない電解質膜の形成が必要である。即ち、薄い程イオンの電導度が高くなり、それだけ大電流が取り出せる。また、ガス透過が少ない程、燃料と空気が直接燃焼する損失を低減でき、それだけ燃料利用率（投入した燃料が反応に使用される割合）を向上できる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の低圧プラズマ溶射法では十分に緻密な膜が得られないため、イオンの伝導度を犠牲にしてガスの漏洩を抑えるために膜厚を110~150  $\mu m$ にしなければならない。この場合の発電効率は30~35%、燃料利用率は約70%である。

【0007】本発明は上記事情を鑑みてなされたもので、電解質膜を低圧プラズマ溶射法で成膜した後、その表面にイオン注入あるいはイオン注入とスパッタリング成膜を併用することにより表面層を封孔し、もって電解質膜のガス透過を低減させ、発電効率及び燃料利用率を向上しえる固体電解質型燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、燃料極、電解質膜、空気極が順に積層されてなる固体電解質型燃料電池の製造方法において、上記電解質膜を低圧プラズマ溶射法で成膜した後、その表面にイオン注入あるいはイオン注入とスパッタリング成膜を併用することにより、表面層を封孔することを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法である。

## 【0009】

【作用】本発明によれば、従来の溶射法で形成された約50  $\mu m$ の電解質膜の表面層をイオン注入法あるいはイオン注入とスパッタリング成膜を併用することにより高度に封孔することができるので、従来のようにガスの漏洩を抑えるために厚膜化するムダがなくなり、ガスの透過を抑えた薄い電解質膜を形成できる。これにより、高効率な固体電解質型燃料電池を製造できる。

## 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例について図を参照して説明する。但し、従来と同部材は同符号を付して説明を省略する。

50 （実施例1）図1及び図2を参照して説明する。

【0011】図2に示すように、本発明の実施例1に係るSOFCは基体管1、燃料極2、電解質膜11、空気極4を順に積層したものからなり、例えば作動温度約1000℃で酸素6と水素7を反応させて発電する装置である。ここで、前記電解質膜11は、低圧プラズマ溶射皮膜12と、イオン注入法により表面層が封孔されたイオン注入層13（図2参照）からなる。前記低圧プラズマ溶射皮膜12は、 $ZrO_2-12Y_2O_3$ （ジルコニア $ZrO_2$ に12%のイットリア $Y_2O_3$ を含有させた複合化合物）によって形成されている。

【0012】次に、こうした構成のSOFCの製造方法について図1を参照して説明する。即ち、図示しないイオン源より引出した後、加速、質量分離、収束（図示せず）等を経たイオンビーム14を、まだ空気極4が溶射されていない燃料電池セル15の電解質表面に注入する。これにより、表面層が封孔されたイオン注入層13が形成された。

【0013】しかし、上記実施例1によれば、低圧プラズマ溶射法により低圧プラズマ溶射皮膜12を形成した後、この低圧プラズマ溶射皮膜12にイオン注入を行うことにより、表面層が封孔されたイオン注入層13を形成する。従って、従来の溶射によって構成された方法では得られなかった薄膜型の固体電解質膜が得られるため、高い発電効率、高い燃料利用率を有する固体電解質燃料電池が得られる。また、発電効率が向上することにより、化石燃料消費量の低減、及びCO<sub>2</sub>排出量を低減できる。

（実施例2）図1及び図3を参照して説明する。

【0014】図3に示すように、本発明の実施例2に係るSOFCは基体管1、燃料極2、電解質膜11、空気極4を順に積層したものからなり、例えば作動温度約1000℃で酸素6と水素7を反応させて発電する装置である。ここで、前記電解質膜11は、低圧プラズマ溶射皮膜12と、イオン注入とスパッタリング成膜を併用した方法により表面層が封孔されたスパッタリング成膜層16（図3参照）からなる。前記低圧プラズマ溶射皮膜12は、 $ZrO_2-12Y_2O_3$ （ジルコニア $ZrO_2$ に12%のイットリア $Y_2O_3$ を含有させた複合化合物）によって形成されている。

【0015】次に、こうした構成のSOFCの製造方法について図1を参照して説明する。即ち、燃料電池セル15の背面にジルコニア（ $ZrO_2$ ）あるいはジルコニウム（ $Zr$ ）等を成分とする被スパッタリング材17を設け

ることにより、前述したイオンビーム14によって被スパッタリング材17をスパッタさせる。被スパッタリング材17は、スパッタ粒子18が効率よく燃料電池セル15に付着する様、燃料電池セル15の中心を曲率の中心とする様な曲面を有している。

【0016】前記スパッタ粒子18は燃料電池セル15の表面に付着した後、燃料電池セル15の回転によりイオンビーム14に照射されることとなる。イオンビーム14の運動エネルギーにより電解質膜に強固に密着した緻密なスパッタリング成膜層16を形成した。

【0017】しかし、上記実施例2によれば、低圧プラズマ溶射法により低圧プラズマ溶射皮膜12を形成した後、この低圧プラズマ溶射皮膜12にイオン注入あるいはスパッタリングによる皮膜とイオン注入を同時に行うことにより、表面層が封孔されたスパッタリング成膜層16を形成する。従って、従来の溶射によって構成された方法では得られなかった薄膜型の固体電解質膜が得られるため、高い発電効率、高い燃料利用率を有する固体電解質燃料電池が得られる。また、発電効率が向上することにより、化石燃料消費量の低減、及びCO<sub>2</sub>排出量を低減できる。

【0018】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、高い発電効率、高い燃料利用率を有するとともに、発電効率が向上することにより化石燃料消費量の低減及びCO<sub>2</sub>排出量を低減できる固体電解質燃料電池の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る固体電解質型燃料電池の一構成である固体電解質膜を製造する方法の説明図。

【図2】本発明の実施例1に係る固体電解質型燃料電池の一構成である固体電解質膜を製造する方法の説明図。

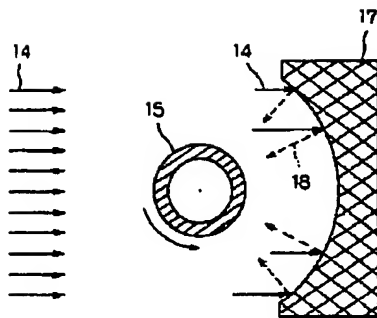
【図3】本発明の実施例2に係る固体電解質型燃料電池の一構成である固体電解質膜を製造する方法の説明図。

【図4】従来の溶射法による固体電解質燃料電池の構成の説明図。

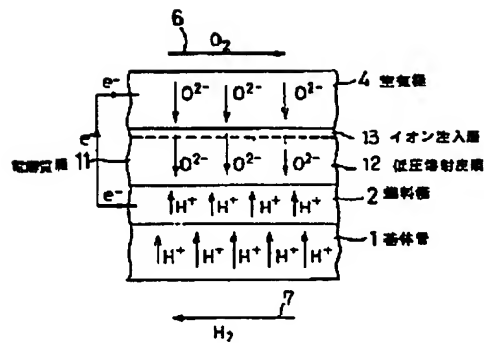
【符号の説明】

1…基体管、2…燃料極、4…空気極、11…電解質膜、12…低圧プラズマ溶射皮膜、13…イオン注入層、14…イオンビーム、15…燃料電池セル、16…スパッタリング成膜層、17…被スパッタリング材、18…スパッタ粒子。

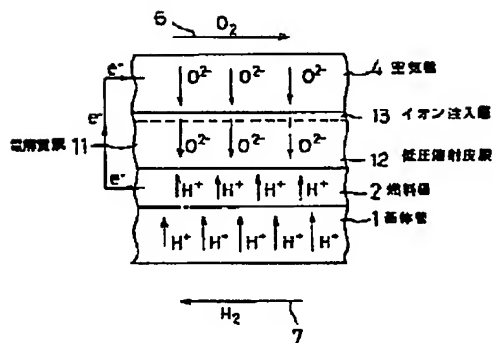
【図1】



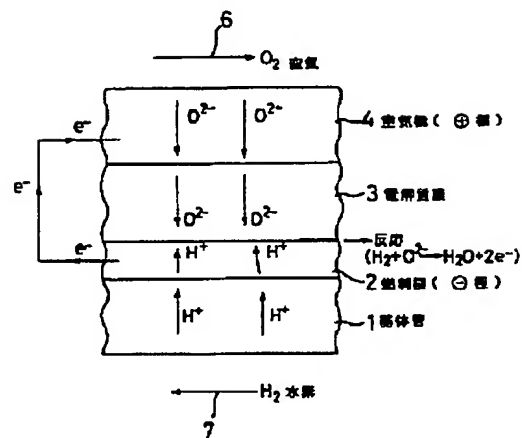
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 28/00

A

H 0 1 M 8/12

8821-4K

(72)発明者 納富 啓

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内